

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-158545

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl.

D06M 15/15
D06M 15/27
// C08F289/00

(21)Application number : 04-322714

(71)Applicant : KANEBO LTD
KANEBO KENSHI KIYUBIJIN KK
KOMATSU SEIREN KK

(22)Date of filing : 06.11.1992

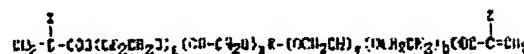
(72)Inventor : OTOI KIYOSHI
YAMAMOTO ATSUSHI
SANO JUNJI
NAKAMURA ISAMU
YOSHITOME HIDEO
SHIMANO YASUNAO
MURAKAMI SHUICHI
UMEZAWA YOSHIHIRO

(54) SILK FIBROIN-GRAFT POLYMER-PROCESSED FABRIC AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To readily obtain silk fibroin-graft polymer-processed fabric having silk luster, handle, washing resistance, repulsion and water vapor absorption by forming a coating film comprising a specific amount of silk fibroin-graft polymer on the surface of a fiber.

CONSTITUTION: An aqueous solution of silk fibroin is blended with a bifunctional monomer of formula I [R is directly bonded group of formula II, formula III, formula IV or C_nH_{2n} (n is 1-6); z is H or CH_3 ; a and b are numbers to make $a+b$ 0-50; x and y are numbers to make $x+y$ 0-30 with the proviso that $a+b+x+y \geq 10$), a monomer containing OH, COOH, NH_2 , sulfo group or phosphate group [e.g. (meth)acrylic acid] and a monomer containing an aziridine group or a polyfunctional compound containing two or more aziridine groups to give a treating solution. Fabric of natural fiber or synthetic fiber is immersed in the treating solution, graft polymerization is carried out on the fabric to attach 0.1-5% owf silk fibroin and 0.2-10% pwf coating film comprising the silk fibroin-graft polymer to the fabric. The prepared fabric has luster and water vapor absorption close to those of silk and shows scroop feeling of characteristic silk.



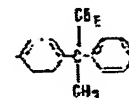
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

Searching PAJ

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2995442

[Date of registration]

29.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158545

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/15				
15/27				
// C 0 8 F 289/00	MQY	7142-4 J		
			D 0 6 M 15/ 15	
			15/ 27	
			審査請求 未請求 請求項の数 3(全 14 頁)	

(21)出願番号 特願平4-322714

(22)出願日 平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71)出願人 000104308

カネボウ絹糸京美人株式会社

京都府京都市下京区新町通七条下ル東塩小路町598番地2

(71)出願人 000184687

小松精練株式会社

石川県能美郡根上町浜町ヲ167番地

(72)発明者 音居 清

大阪府吹田市青山台3丁目3番9号

(74)代理人 弁理士 新実 健郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 絹フィブロインーグラフト重合体加工布帛及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 絹の光沢、風合い、反撥性、吸湿性を持ち、耐久性に優れた布帛を提供する。又、このような布帛を製造するための方法を提供する。

【構成】 繊維表面に絹フィブロインーグラフト重合体よりなる皮膜を有する布帛であって、絹フィブロインの付着量が布帛の重量に対し0.1～5.0重量%で、上記皮膜の付着量が布帛の重量に対し0.2～10.0重量%である。本発明の方法は、絹フィブロイン水溶液に、各種モノマー等からなる単量体混合処理液を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめるものである。又、上記の絹フィブロイン水溶液の代わりに、絹フィブロイン粉末を分散させた分散液を使用したものでもある。

【効果】 絹に近い優れた特性を有する布帛であり、本発明の方法を用いることにより、このような布帛が効率良く製造できる。

1

2

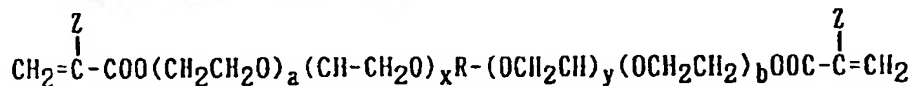
【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維表面に絹フィブロイン-グラフト重合体よりなる皮膜を有する布帛であって、絹フィブロインの付着量が布帛の重量に対し0.1～5.0重量%であること、及び上記皮膜の付着量が布帛の重量に対し0.2～10.0重量%であることを特徴とする絹フィ*

*ブロイン-グラフト重合体加工布帛。

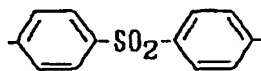
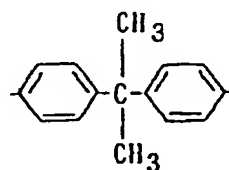
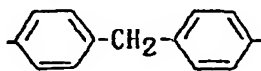
【請求項2】 絹フィブロイン水溶液に、下記の成分①～③：

①下記一般式で示される2官能性単量体
【化1】



… (1)

〔上式中、Rは直接結合された



又は $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで n は1～6の整数を表す) を表し、ZはH又は $-\text{CH}_3$ を表し、 a 及び b は $a+b$ が0～50となるような正の整数を表し、 x 及び y は $x+y$ が0～30となるような0又は正の整数を表す。

但し、 $a+b+x+y$ は10以上であるものとする。〕

②水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はリン酸基を含む単量体、及び

③アジリジン基を含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物を添加することにより得られた処理液を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめることを特徴とする絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛の製造方法。

【請求項3】 絹フィブロイン粉末の分散液に、下記の成分①～③：

①下記一般式で示される2官能性単量体

【化1】 ②水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はリン酸基を含む単量体、及び

③アジリジン基を含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物を添加することにより得られた処理液を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめることを特徴とする絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、繊維素材への絹フィブロイン-重合体加工布帛及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 絹は、静かな深い光沢、柔らかい風合い、優美なドレープ性等、他の繊維の追随を許さない独特の高尚優美な品格を持つものであり、繊維の中でも頂点素材として高く評価されている。そのために絹以外の繊維に絹の特性を付与する加工法が多数提案されている。例えばポリエステル繊維では、アルカリ処理により減量し風合いをソフトに仕上げる方法、又、セルロース系繊維では、酵素により減量し柔軟に仕上げる方法、又、レーヨンや絹では反発性とソフト感を向上するためにウレタン樹脂やシリコン樹脂を付与したり、又、キシミ感を表現するためにアミノ酸系の樹脂を付与する等の方法が提案されている。更に、光沢を高める方法として

は、絹と類似の屈折率をもつポリマーをバッキング方

式、又はコーティング方式で付与する等の方法が提案されている。しかしながら、いずれも外観上の効果あるいは耐久性に見劣りがする。

【0003】一方、これまでに、絹フィブロイン液を用いた処理も提案されているが、処理後の耐久性が悪いという問題がある。すなわち、通常の繊維加工において絹本来の光沢、反撥性、吸湿性を耐久性良く発現することは困難であり、絹に近い優れた特性を有する布帛の製造方法は、未だ見出されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、絹フィブロインの物性、触感を他の素材に付与することを鋭意研究した結果、本発明を完成させたものである。本発明の目的は、絹の光沢、風合い、反撥性、吸湿性を持ち、しかもそれらの性質の耐久性に優れた布帛を提供することである。又、本発明の他の目的は、このような布帛を工業的に容易に、かつ安価に製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明は、次の構成をとる。すなわち、第1番目の発明は、繊維表面に絹フィブロイン-グラフト重合体よりなる皮膜を有する布帛であって、絹フィブロインの付着量が布帛の重量に対し0.1~5.0重量%であること、及び上記皮膜の付着量が布帛の重量に対し0.2~10.0重量%である絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛を要旨とする。又、第2番目の発明は、絹フィブロイン水溶液に、各種モノマー等からなる単量体混合物の水系溶液又は分散液を溶解し得られた処理液を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめることを特徴とする絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛の製造方法を要旨とする。更に、第3番目の発明は、絹フィブロイン微粉末が均一に分散された絹フィブロイン分散液を調製した後、この分散液に各種モノマー等からなる単量体混合物の水系溶液又は分散液を溶解し得られた処理液を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめることを特徴とする絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛の製造方法を要旨とする。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛は、絹フィブロイン-グラフト重合体よりなる均一な薄い皮膜が、布帛を構成する繊維表面を包み込んでいるもので、この表面重合体皮膜は、水にもはや溶解・脱落せず、耐洗濯性のあるものである。そして、このような耐久性のあるフィブロインの架橋皮膜は、後述する混合物をグラフト重合することにより形成される。本発明の上記加工布帛においては、布帛の重量に対する絹フィブロインの付着量は、布帛の柔軟性及び風合いを考慮すると高々5重量%であり、0.1~5.0重量%、好ましくは0.5~3.0重量%である。又、布帛の柔軟性及び風合いの点

から、上記皮膜の付着量は、布帛の重量に対し0.2~10.0重量%であることが好ましい。尚、皮膜の厚みは、通常0.01~10 μ である。

【0007】本発明において、上記皮膜が形成される布帛とは、綿、レーヨン、麻等のセルロース繊維、アセテート、トリアセテート等の半合成繊維、ポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維及び各種繊維の混紡もしくは混織品が挙げられる。又、その形態としては、織物、編物、不織布等が挙げられる。その中でも特に、通常の加工方法では改質困難なナイロン等のポリアミド繊維を用いた布帛やポリエステル布帛は、本発明による効果が顕著である。

【0008】次に、上記の加工布帛を製造するための、本発明の方法について詳細に説明する。本発明の、絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛の製造方法は、絹フィブロイン水溶液に、下記の成分①~③：

①下記一般式で示される2官能性単量体

【0009】

【化1】

【0010】②水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はリン酸基を含む単量体、及び

③アジリジン基を含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物の3成分を添加することにより得られた処理液（水系溶液又は分散液）を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめることを特徴とし、布帛上に架橋皮膜を形成させるものである（以下、溶液法という）。

【0011】更に、本発明の、絹フィブロイン-グラフト重合体加工布帛の製造方法は、絹フィブロイン粉末の分散液に、下記の成分①~③：

①下記一般式で示される2官能性単量体

【0012】

【化1】

【0013】②水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はリン酸基を含む単量体、及び

③アジリジン基を含む単量体もしくはアジリジン基を2個以上含む多官能化合物を添加することにより得られた処理液を、布帛に付与した後、布帛上で重合せしめることを特徴とするものでもある（以下、パウダー法という）。

【0014】上記の2つの、本発明の製造方法によれば、上記単量体がラジカル重合によって絹フィブロインにグラフト重合し、布帛を構成する繊維の表面及び／又は表面に近い内部に、不溶性の架橋性皮膜を形成され、この皮膜により、数十回のご家庭洗濯及びドライクリーニングに耐え得る、絹フィブロインが固定された繊維材料のシルク加工が可能となる。そして、通常の繊維加工方法を用いて、絹本来の光沢、風合い、反撥性、吸湿性を、耐久性良く付与することができる。更に、本発明の方法では、合成繊維の欠点である帯電し易い、吸水性が

悪い、汚れが落ちにくいといった欠点も同時に解消することができるのである。

【0015】本発明の、上記溶液法において使用される絹フィブロイン水溶液は、公知のものが広く使用でき、例えば特公昭58-38449号公報や特開平3-185183号公報に記載されたものが適用できる。即ち、特公昭58-38449号公報に記載されるように、銅-エチレンジアミン水溶液、水酸化銅-アンモニア水溶液（シュワイザー試薬）、水酸化銅-アルカリグリセリン水溶液（ローエ試薬）、臭化リチウム水溶液、カルシウムあるいはマグネシウム又は亜鉛の塩酸塩あるいは硝酸塩又はチオシアン酸塩の水溶液、チオシアン酸ナトリウム水溶液に、生糸工場又は絹紡工場で副生する屑繊維をマルセル石けん及びソーダ灰を用いて通常の方法で精練し、残留セリシンを1重量%以下にしたシルク繊維を溶解したものである。

【0016】本発明における溶液法では、絹フィブロイン水溶液の絹フィブロイン濃度は、溶媒の種類、付着量により異なるが、通常は0.5~20.0重量%、特に1.0~10.0重量%が好ましい。本発明に適用する絹フィブロイン水溶液は、上記のものをそのまま使用しても良いが、製品の品質上及び工程上の点で脱塩基及び*

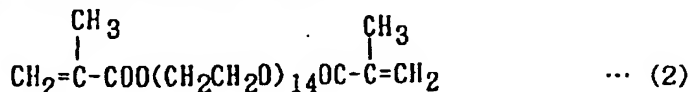
*ノ又は脱塩して使用するのが好ましい。ここで、脱塩基又は脱塩処理は、通常、チューブ又はフィルムの半透膜を使用し、透析することにより実施する。

【0017】一方、本発明の前記パウダー法において使用される絹フィブロイン分散液は、公知のものが広く使用でき、例えば特願平3-138216号に記載されたものが適用できる。この特願平3-138216号に記載されるものは、絹フィブロイン水溶液からの再生シルク粗粉体、あるいは絹繊維を酸又はアルカリにより処理することを得た脆化粗粉体などの、結晶化度を天然繊維の1/2以下に改質した粗粉体を、水又は有機溶媒を分散媒として、ボールミルで湿式粉碎することにより得られた、改質絹フィブロイン微粉末の、水又は有機溶媒分散液であって、体積平均粒子径が5μ以下のものである。

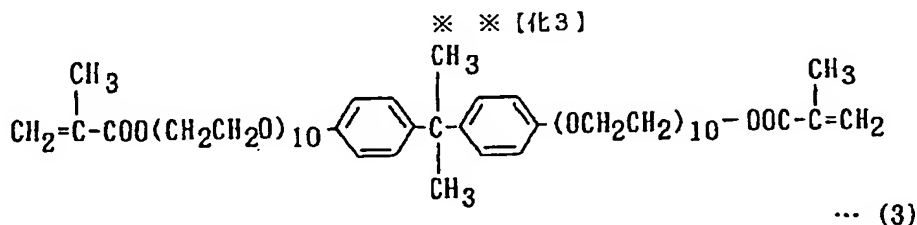
【0018】次に、本発明の方法において、絹フィブロイン水溶液に添加される成分①~③について説明するが、以下に示される化合物は、前記①、②及び③の化合物の具体例であって、本発明は、無論これらに限定されるものではない。まず、前記①の化合物の例としては、

【0019】

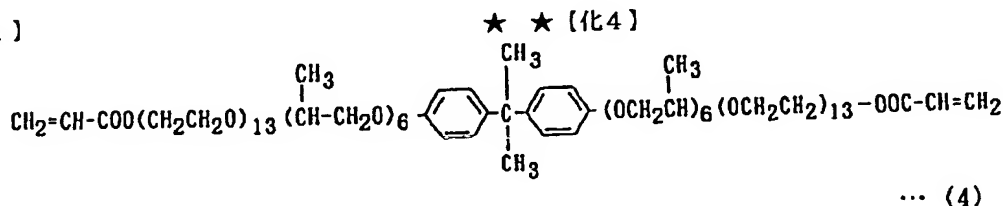
【化2】



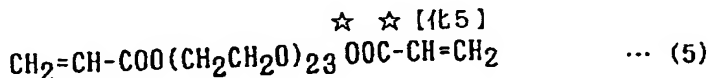
【0020】



【0021】



【0022】



【0023】等があり、②の化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、イタコン酸、クルトン酸、ビニルスルホン酸、2-アリロキシ2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒド

ロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、

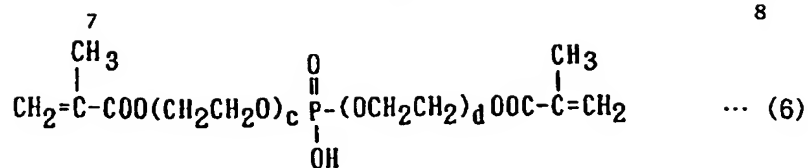
【0024】

【化6】

(5)

特開平6-158545

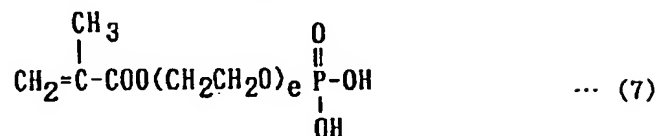
8



但し、c + dは5以上の整数を示す。

【0025】

* * 【化7】



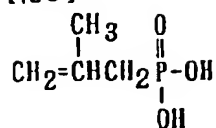
但し、eは5以上の整数を示す。

【0026】

※【0027】等があり、③の化合物の例としては、

【化8】

【0028】

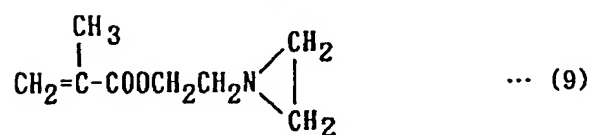


【化9】

... (8)

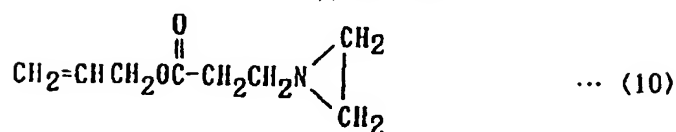
20

※



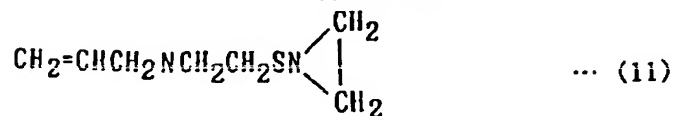
【0029】

★ ★ 【化10】



【0030】

☆ ☆ 【化11】

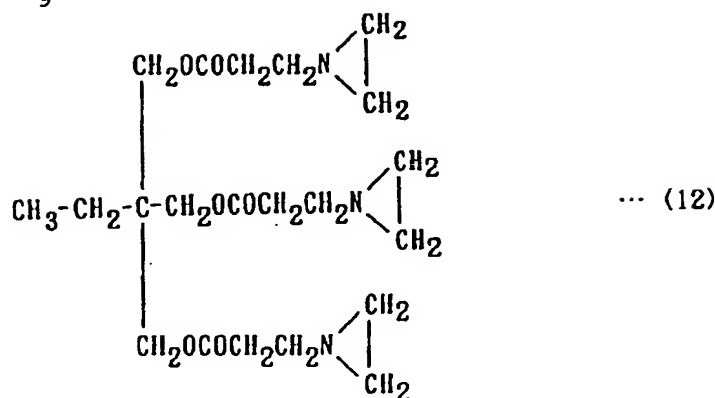


【0031】

40 【化12】

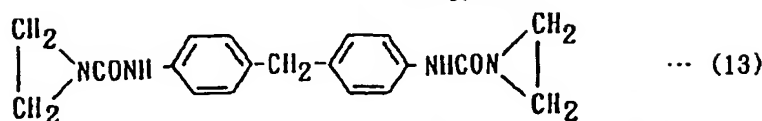
(6)

9



【0032】

* * 【化13】



【0033】等がある。具体的な処理方法としては、①、②及び③の化合物と絹フィブロインとラジカル重合触媒とを含む水系溶液又は、分散液を繊維材料に付与させた後、乾熱処理、蒸気処理、放射線照射、紫外線照射又は、マイクロ波照射等により重合を行わせる処理方法がある。

【0034】①の使用量は、含浸液中1～10重量%の範囲であるのが良く、又、①：②：③の割合は、1：0.1～1：0.1～1の範囲であるのが好ましい。溶媒の種類としては、水もしくは可溶性の溶媒（アルコール類、ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド等）の混合溶媒が使用できる。ラジカル重合触媒としては、水溶性もしくは水不溶性の過酸化物やアゾ化合物が用いられる。上記単量体混合物が水に易溶性でない場合は、ノニオン、アニオン等の界面活性剤を添加しても良い。又、絹フィブロイン成分としては、モノマー溶液中に少なくとも絹フィブロイン水溶液又は絹フィ

※通常10～80重量%のものを風合いを考慮して使用するのが好ましい。

【0035】本発明に使用される絹フィブロイン単量体水溶液において、絹フィブロイン液として、絹フィブロイン水溶液を使用する場合、該水溶液の安定化、すなわちガムアップを防止するために異種蛋白質、例えばアテロコラーゲン、加水分解コラーゲン、ゼラチン、カゼイン等を含有していても良い。そして、異種蛋白質の使用量は、絹フィブロインに対して20～100重量%が好ましい。100重量%以上の場合には、皮膜形成が悪く、又、風合いが粗硬になる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、部とあるのは全て重量部を示す。又、実施例中の数値の基本となる試験方法は、次の通りである。

(1) 固着率

処理後の重量－処理前の重量

× 100 (%)

処理前の重量

(2) 絹フィブロインの固着率

実施例固着率－比較例（絹フィブロインを含まないもの）固着率 (%)

(3) 洗濯試験

JIS L-0217 103法

(4) 風合い

KES（加藤鉄工所（株）製）風合い試験機にて測定（婦人外衣用薄地の基準にてハンドバリュー値にて表示）

(5) 吸水試験

(1) 滴下法 JIS L-1096 A法

40 (II) バイレック法 JIS L-1096 B法

(6) 制電性試験

摩擦帯電圧 JIS L-1094 B法

(7) 接触温冷感

カトーテック KE8-F7 精密準熱製測定装置にて測定 (THERMOLABO II TYPE)

(I) 接触温冷感：q max

接触温冷感は、触った瞬間に冷たく感じるものは大きな数値で暖かく感じるものは小さな数値で表される。

(II) 熱伝導率 K

50 【0037】A：実施例中の絹フィブロイン水溶液の調

製方法

原料として絹紡績屑を用いて、これの100部をマルセル石けん30部、水3000部の溶液で95~98℃において3時間攪拌精練し、残膠を0.1%以下にまで減少させ、水洗後80℃で熱風乾燥した。次いで、塩化カルシウム($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)66部に水34部を混合し、50%塩化カルシウム水溶液100部を調製し、110℃に加熱した。これに精練済の絹紡屑30部を5分間で攪拌しながら投入後、さらに30分間攪拌し、完全に溶解させた。得られた絹フィブロイン塩化カルシウム溶液を冷却後、セルロースチューブで透析脱塩した。すなわち、セルロースチューブとして内径7~8cm、長さ1mのものをを用い、これに絹フィブロイン溶液を充填し、両端を密閉後、流水中で15~25時間かけて塩濃度を0.1%以下にまで減少させた。脱塩された透析液の絹フィブロイン濃度は、5.5重量%程度であった。

【0038】B：実施例中の絹フィブロイン分散液の調*

5.0重量%絹フィブロイン水溶液	15.0%
前記構造式(2)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%
前記構造式(12)の化合物(日本触媒株式会社製、PAZ-33)	1.5%
V-50(和光純薬工業株式会社製、アゾ系重合触媒)	0.3%

上記処理液を、ポリエステルフェイコ織物(目付110g/m²)に含浸させ、マングルで含浸率70%に絞った後、水蒸気熱処理を110℃で10分間行い、湯洗、乾燥、セットを行った。得られた加工布は処理前と比較※

5.0重量%絹フィブロイン水溶液	20.0%
前記構造式(4)の化合物	3.0%
アクリル酸	2.5%
前記構造式(9)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%

上記処理液を、ポリエステルカシミヤ織物(目付115g/m²)に含浸させ、マングルで含浸率68%に絞った後、マイクロ波処理装置アポロテックス(市金工業社製)で、マイクロ波周波数2450MHz、出力6.0KWで照射しながら、直接蒸気1.0kg/cm²、間接蒸気3.0kg/cm²の条件で15分間水蒸気処理★40

5.0重量%絹フィブロイン水溶液	20.0%
前記構造式(5)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%
前記構造式(12)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%

上記処理液を、ポリエステル羽二重織物に含浸させ、絞り率40%にマングルで絞り、窒素雰囲気中でハンデグラフ型静電加速器により、1.5MeV、50μAの電子線を3Mrad照射した。次いで、90℃で1分間湯洗し、乾燥後、180℃で30秒間セットし、固着率を

*製方法

上記Aで得た絹フィブロイン水溶液500部を2~3時間高速で攪拌し、ゲル粒子(結晶化度15%、β構造率58%)の集合体として絹フィブロインが再生する。更に、高速で攪拌を続け、次いで30%の濃厚硫酸水溶液を約40部混合し、更に1時間攪拌し、絹フィブロイン結晶のα構造からβ構造への処理(β化処理)を行った結果、ゲル体は小さな粒子状に解砕され、粗粉体が得られた(結晶化度49%、β構造率100%)。上記粗粉体30部を水又は有機溶媒270部に混合し、1リットルの硬質磁器製のボールミルで室温で24時間湿式粉碎した。ボールには、3mm径の硬質磁器製のものを使用し、500ml混合した。このようにして得られた改質絹フィブロイン微粉末の分散液は白色のエマルジョン状で、平均粒子径は2.13μであった。

【0039】A：溶液法

実施例1

下記の組成の処理液を調製した。

※して3.5%の固着率を示した。又、絹フィブロイン固着率は2.0%であった。

【0040】実施例2

下記の組成の処理液を調製した。

★を行った。その後、湯洗、乾燥、セットを行った。得られた加工布は処理前と比較して3.9%の固着率を示した。又、絹フィブロイン固着率は2.4%であった。

【0041】実施例3

下記の組成の処理液を調製した。

5.0重量%絹フィブロイン水溶液	20.0%
前記構造式(5)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%
前記構造式(12)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%

求めたところ3.9%であった。又、絹フィブロイン固着率は2.7%であった。

【0042】比較例1

実施例1と同様のポリエステルフェイコ織物に、

13	14
前記構造式(2)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%
前記構造式(12)の化合物(日本触媒株式会社製、PAZ-33)	1.5%
V-50(和光純薬工業株式会社製、アゾ系重合触媒)	0.3%
の組成を有する処理液を含浸させ、マングルで含浸率70%に絞った後、水蒸気熱処理を110℃で10分間行い、湯洗、乾燥、セットを行った。得られた加工布は処	* 理前と比較して1.5%の固着率を示した。 【0043】比較例2 実施例1と同様のポリエステルファイブ織物に、
5.0重量%絹フィブロイン水溶液	20.0%
3.0重量%カゼイン水溶液	20.0%
エラストロンMF-9(第一工業製薬株式会社製、末端ブロック化イソシアナートのウレタンポリマー)	2.0%
エラストロンキャタリスト-64(第一工業製薬株式会社製、脂肪酸金属塩系ウレタン触媒)	0.25%
の組成を有する処理液を含浸させ、マングルで含浸率70%に絞った後、水蒸気熱処理を110℃で10分間行い、湯洗、乾燥、セットを行った。得られた加工布は処	* 理前と比較して1.0%の固着率を示した。 【0044】比較例3 実施例2と同様のポリエステルカシミア織物に、
前記構造式(4)の化合物	3.0%
アクリル酸	2.5%
前記構造式(9)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%
の組成を有する処理液を含浸させ、マングルで含浸率70%に絞った後、マイクロ波処理装置アポロテックスで、マイクロ波周波数2450MHz、出力6.0KWでマイクロ波を照射しながら、直接蒸気1.0kg/cm ² 、間接蒸気3.0kg/cm ² の条件で15分間蒸	★ 気処理を行った。その後、湯洗、乾燥、セットを行った。得られた加工布は処理前と比較して1.5%の固着率を示した。 【0045】比較例4 実施例2と同様のポリエステルカシミア織物に、
5.0重量%絹フィブロイン水溶液	40.0%
エラストロンMF-9(第一工業製薬株式会社製、末端ブロック化イソシアナートのウレタンポリマー)	7.0%
エラストロンキャタリスト-64(第一工業製薬株式会社製、脂肪酸金属塩系ウレタン触媒)	0.5%
の組成を有する処理液を含浸させ、マングルで含浸率70%に絞った後、マイクロ波処理装置アポロテックスで、マイクロ波周波数2450MHz、出力6.0KWでマイクロ波を照射しながら、直接蒸気1.0kg/cm ² 、間接蒸気3.0kg/cm ² の条件で15分間蒸	☆ 気処理を行った。その後、湯洗、乾燥、セットを行った。得られた加工布は処理前と比較して1.2%の固着率を示した。 【0046】比較例5 実施例3と同様のポリエステル羽二重織物に、
前記構造式(5)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%
前記構造式(12)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%
の組成を有する処理液を含浸させ、マングルで絞り率40%に絞り、窒素雰囲気中でハンデグラフ型静電加速器により、1.5MeV、50μAの電子線を3Mrad照射した。次いで、90℃で1分間湯洗し、乾燥後、180℃で30秒間セットし、固着率を求めたところ1.0%であった。 【0047】比較例6 比較例2で用いた処理液を、実施例3と同様のポリエステル羽二重織物に含浸させ、絞り率40%にマングルで	絞り、窒素雰囲気中でハンデグラフ型静電加速器により、1.5MeV、50μAの電子線を3Mrad照射した。次いで、90℃で1分間湯洗し、乾燥後、180℃で30秒間セットし、固着率を求めたところ0.6%であった。 【0048】上記実施例1~3及び比較例1~6で得られた加工布帛について、前記の評価方法により性能評価を行った。この結果を表1及び表2に示す。 【0049】

【表1】

表1

	初期 組固着率	固着率 (%)			吸水性 (秒)			帯電圧 (V)		
		初期	10回 洗濯	20回 洗濯	初期	10回 洗濯	20回 洗濯	初期	10回 洗濯	20回 洗濯
PETファイユ 未加工 実施例1 比較例1 比較例2	2.0	3.5 1.5 1.0	3.4 1.3 0.2	3.2 1.2 0.1	180< 5.2 5.0 3.0	180< 6.8 7.0 23.0	180< 7.2 8.0 65.3	6000 350 200 880	5800 380 280 3800	5700 390 360 4900
PETカシミヤ 未加工 実施例2 比較例3 比較例4	2.4	3.9 1.5 1.2	3.8 1.3 0.2	3.6 1.3 0.1	180< 3.8 4.0 5.2	180< 4.2 5.0 32.0	180< 4.8 6.4 58.2	5700 290 180 1100	5400 350 270 4400	5500 370 330 4700
PET羽二重 未加工 実施例3 比較例5 比較例6	2.7	3.9 1.2 0.6	3.7 1.1 0.1	3.5 1.0 0.1	180< 48.8 63.4 86.4	180< 53.5 76.8 157	180< 62.8 88.8 173	5600 380 390 1500	5700 400 460 4600	5300 500 490 4900

【0050】

【表2】

表2

	加工布の風合い							熱物性値		光沢
	腰	張	膨らみ	シャリ	きしみ	しなやかさ	ドレープ性	冷温感 q_{max} J/cm ² sec.	熱伝導率 K $\times 10^{-4}$ W/cm ² °C	
PETファイユ 未加工 実施例1 比較例1 比較例2	5.3	4.3	3.7	5.3	3.6	7.3	19.3	0.159	3.04	なし
	5.7	5.0	5.4	3.0	4.3	6.8	25.6	0.149	2.83	あり
	5.5	5.0	4.0	5.0	3.8	6.5	24.8	0.159	3.03	なし
	5.3	4.5	3.8	5.4	3.6	7.0	20.5	0.157	3.01	あり
PETカシミア 未加工 実施例2 比較例3 比較例4	6.2	5.4	6.1	3.6	5.5	7.0	24.3	0.132	2.98	なし
	6.4	6.0	7.0	3.6	3.9	6.2	28.9	0.122	2.73	あり
	6.2	5.4	6.9	3.4	5.6	6.8	24.9	0.133	2.98	なし
	6.3	5.6	6.1	3.6	5.5	6.9	25.0	0.130	2.89	あり
PET羽二重 未加工 実施例3 比較例5 比較例6	6.6	5.8	5.3	4.4	5.5	6.5	29.2	0.142	3.15	なし
	6.9	7.1	4.0	4.6	5.9	4.6	42.5	0.129	2.95	あり
	6.5	6.8	5.7	3.7	5.6	4.1	38.1	0.140	3.13	なし
	6.7	6.0	5.1	4.2	5.4	6.3	31.1	0.139	3.12	あり

【0051】上記の表1及び表2の結果から、本発明の絹フィブロイン-重合体加工布帛（実施例1～3）は、比較例1～6で得られた加工布帛に比べて、絹の風合い及び光沢を有し、更に、張りや腰感が増し、絹特有のきしみ感も得られ、又、表面の水分の吸湿、放湿が絹に近いものであることがわかる。又、実施例1～3で得られ*

*た加工布帛は、触った時の触感が暖かく感じられ、より絹に近い性能を低付着率にもかかわらず呈するものであり、耐洗濯性にも優れることがわかった。

【0052】B：パウダー法

実施例4

下記の組成の処理液を調製した。

5.0重量%絹フィブロイン分散液	20.0%
前記構造式(2)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%

前記構造式(12)の化合物（日本触媒株式会社製、

PAZ-33）

1.5%

V-50（和光純薬工業株式会社製、

アゾ系重合触媒）

0.3%

上記処理液を、ポリエステルファイブ織物（目付110
g/m²）に含浸させ、マングルで含浸率70%に絞っ
た後、水蒸気熱処理を110℃で10分間行い、湯洗、
乾燥、セットを行った。得られた加工布は処理前と比較*

※して4.0%の固着率を示した。

【0053】実施例5

下記の組成の処理液を調製した。

5.0重量%絹フィブリン分散液	20.0%
前記構造式(4)の化合物	3.0%
アクリル酸	2.5%
前記構造式(9)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%

上記処理液を、ポリエステルカシミア織物（目付115
g/m²）に含浸させ、マングルで含浸率70%に絞っ
た後、マイクロ波処理装置アポロテックス（市金工業社
製）で、マイクロ波周波数2450MHz、出力6.0
KWで照射しながら、直接蒸気1.0kg/cm²、間
接蒸気3.0kg/cm²の条件で15分間水蒸気処理※

※を行った。その後、湯洗、乾燥、セットを行った。得ら
れた加工布は処理前と比較して4.5%の固着率を示し
た。

【0054】実施例6

下記の組成の処理液を調製した。

5.0重量%絹フィブリン分散液	20.0%
前記構造式(5)の化合物	3.0%
メタクリル酸	2.5%
前記構造式(12)の化合物	1.5%
過硫酸アンモニウム	0.5%

上記処理液を、ポリエステル羽二重織物（目付87g/
m²）に含浸させ、絞り率40%にマングルで絞り、窒
素雰囲気中でハンデグラフ型静電加速器により、1.5
MeV、50μAの電子線を3Mrad照射した。次い
で、90℃で1分間湯洗し、乾燥後、180℃で30秒
間セットし、固着率を求めたところ4.1%であった。

【0055】上記実施例4～6及び、前記比較例1、3
及び5で得られた加工布帛について、前記の評価方法に
より性能評価を行った。この結果を表3及び表4に示
す。

【0056】

30 【表3】

[0057]

21

表 3

	初期 絹固着率	固 着 率 (%)			吸 水 性 (秒)			帯 電 圧 (V)		
		初期	10回 洗濯	20回 洗濯	初期	10回 洗濯	20回 洗濯	初期	10回 洗濯	20回 洗濯
PETフアィユ 未加工 実施例 4 比較例 1	2.5	4.0 1.5	3.7 1.3	3.5 1.2	180< 5.3 5.0	180< 7.1 7.0	180< 7.6 8.0	6000 420 200	5800 400 280	5700 370 360
PETカシミヤ 未加工 実施例 5 比較例 3	3.0	4.5 1.5	4.2 1.3	4.0 1.3	180< 4.1 4.0	180< 4.5 5.0	180< 5.0 6.4	5700 330 180	5400 370 270	5500 370 330
PET羽二重 未加工 実施例 6 比較例 5	2.9	4.1 1.2	3.9 1.1	3.7 1.0	180< 51.3 63.4	180< 52.8 76.8	180< 75.4 89.8	5600 400 390	5700 450 460	5300 440 490

【表 4】

(12)

22

特開平 6 - 1 5 8 5 4 5

表4

	加工布の風合い							熱物性値		光沢
	腰	張	膨らみ	シャリ	きしみ	しなやかさ	ドレープ性	冷感感 q_{max} $J/cm^2 \text{ sec.}$	熱伝導率 K $\times 10^{-4} W/cm^2 C$	
PETフーイユ 未加工 実施例4 比較例1	5.3	4.3	3.7	5.3	3.6	7.3	19.3	0.159	3.04	なし
	5.8	5.7	4.2	4.2	4.2	5.9	23.9	0.147	2.87	あり
	5.5	5.0	4.0	5.0	3.8	6.5	24.8	0.159	3.03	なし
PETカシミヤ 未加工 実施例5 比較例3	6.2	5.4	6.1	3.6	5.5	7.0	24.3	0.132	2.98	なし
	6.5	6.4	6.2	4.0	6.3	5.5	29.8	0.123	2.74	あり
	6.2	5.4	6.9	3.4	5.6	6.8	24.9	0.133	2.98	なし
PET羽二重 未加工 実施例6 比較例5	6.6	5.8	5.3	4.4	5.5	6.5	29.2	0.142	3.15	なし
	7.1	7.4	3.9	4.8	6.0	4.0	46.9	0.130	2.94	あり
	6.5	6.8	5.7	3.7	5.6	4.1	38.1	0.140	3.13	なし

【0058】上記の表3及び表4の結果から、本発明の絹フィブロインー重合体加工布帛（実施例4～6）は、比較例1、3及び5で得られた加工布帛に比べて、絹の風合い及び光沢を有し、更に、張りや腰感が増し、絹特有のきしみ感も得られ、又、表面の水分の吸湿、放湿が絹に近いものであることがわかる。又、実施例4～6で得られた加工布帛は、触った時の触感が暖かく感じられ、より絹に近い性能を低付着率にもかかわらず呈するものであり、耐洗濯性にも優れることがわかった。

【0059】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明の絹フィブロインー重合体加工布帛は、絹の風合い及び光沢を有し、更に、張りや腰感が増し、絹特有のきしみ感も得られ、又、表面の水分の吸湿、放湿が絹に近いものとなる。又、触った時の触感が暖かく感じられ、より絹に近い性能を低付着率にもかかわらず呈するものであり、しかもグラフト重合による固着のため、耐洗濯性にも優れる。又、本発明の方法（溶液法及びパウダー法）を用い

ることによって、このような優れた特性を有する布帛を＊ ＊効率良く加工することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 惇
滋賀県彦根市清崎町515-39
(72)発明者 佐野準治
兵庫県尼崎市富松町3丁目39番28号
(72)発明者 中村 勇
大阪府大阪市都島区友渚町1丁目5番9-
603

(72)発明者 吉留英雄
大阪府岸和田市天神山町3丁目6番15号
(72)発明者 嶋野泰尚
石川県小松市本町5丁目63番地 本町ハウ
ス10
(72)発明者 村上修一
石川県松任市千代野西7丁目3番6号
(72)発明者 梅澤好広
石川県金沢市矢木町2丁目152番地